

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/035777 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 11/10**,
C08F 290/02, C09D 4/06, G03F 3/10, 7/11, C08F 290/06,
C09D 4/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/03914

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Oktober 2002 (16.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 51 661.4 19. Oktober 2001 (19.10.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **DRUCKFARBENFABRIK GEBR. SCHMIDT GMBH** [DE/DE]; Gaugrafenstrasse 4-8, 60489 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SCHMIDT, Helmut** [DE/DE]; Mühlweg 30, 61462 Königstein (DE).

(74) Anwälte: **PFEIFER, Hans-Peter** usw.; Beiertheimer Allee 19, 76137 Karlsruhe (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: INTAGLIO PRINTING PROCESS USING RADICALLY CURABLE PRINTING INKS

(54) Bezeichnung: TIEFDRUCKVERFAHREN MIT RADIKALISCH HÄRTBAREN DRUCKFARBEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for rotogravure printing using radically polymerizable printing inks that are cured by actinic radiation and that contain, apart from necessary additives and pigments, no organic solvents and no water as diluents or solvents. The required flowability of the inks for rotogravure printing is achieved by using conventional reactive diluents such as polymerizable acrylates and polymerizable vinyl ethers or hydroxylvinyl ethers.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren für den Rotationstiefdruck mit radikalisch polymerisierbaren Druckfarben beschrieben, die durch aktinische Strahlung gehärtet werden und die, abgesehen von notwendigen Additiven und Pigmenten, keine organischen Lösungsmittel und kein Wasser als Verdünnungsmittel oder Fließmittel enthalten. Die erforderliche Fließfähigkeit der Farben für den Rotationstiefdruck wird, neben der Verwendung üblicher Reaktivverdünner wie polymerisierbarer Acrylate, durch den Einsatz polymerisierbarer Vinyläther bzw. Hydroxylvinyläther erreicht.



WO 03/035777 A1

5

10 Tiefdruckverfahren mit radikalisch härtbaren Druckfarben

Die Erfindung betrifft ein Druckverfahren mit radikalisch polymerisierbaren Druckfarben für den Rotationstiefdruck, deren Polymerisation durch aktinische Strahlung ausgelöst wird. Gebräuchliche aktinische Strahlungsquellen sind beispielsweise UV-Lampen und Laser.

Werden in der Drucktechnik hohe Druckgeschwindigkeiten gefordert, so kann der Druckträger (Bedruckstoff, Substrat) im Rotationstiefdruck bedruckt werden. Bei diesem Verfahren wird ein metallischer Druckzylinder eingesetzt, der an der Oberfläche eingravierte oder geätzte Näpfchen aufweist. Die Näpfchen nehmen die Druckfarbe auf und durch Abrollen des Druckzylinders wird diese unter Entleerung der Näpfchen auf den Druckträger übertragen.

Bei gravierten Näpfchen wird das Farbvolumen durch die Näpfchentiefe und die Basisfläche bestimmt, wobei die erzielte Schichtdicke und die Fläche des Farbpunktes geometriebedingt von beiden Größen abhängt. Das bedeutet, daß tiefere Näpfchen auch über eine größere Basisfläche verfügen und ein größeres Farbvolumen übertragen.

Ähnliches gilt auch für geätzte Näpfchen. Hier gibt es einen wesentlichen Unterschied zu gravierten Näpfchen: Diese Näpfchen weisen einen höheren Entleerungsgrad als gravierte Näpfchen auf, weil ihre Spitze durch die Ätzung gerundet ist.

Herkömmliche Druckfarbensysteme für den Tiefdruck bestehen aus Farbmittel, Bindemittel, Lösungsmittel und Additiven zur Verbesserung der Benetzung und Entschäumung. Als Lösungsmittel werden neben aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol auch Ketone, Alkohole und Ester verwendet.

Aus Gründen des Umweltschutzes gibt es große Anstrengungen, die Emission von Lösungsmitteln im Tiefdruck zu vermeiden und durch lösungsmittelfreie oder zumindest lösemittelreduzierte Farbsysteme zu ersetzen.

In dem Dokument US 5,429,841 wurde vorgeschlagen, Anteile organischer Lösungsmittel in Tiefdruckfarben, die nicht mit Wasser mischbar sind, teilweise durch Wasser zu ersetzen. Die Öl/Wasser-Emulsion enthält aber immer noch große Mengen organische Lösungsmittel, so daß von umweltverträglichen Druckfarben nicht gesprochen werden kann.

Gemäß der EP-0686509 kann eine lösungsmittelfreie strahlungshärtende Tiefdruckfarbe mit einer für das Tiefdruckverfahren üblichen Viskosität von 100 mPas dadurch erreicht werden, daß niederviskose Reaktionsverdünner eingesetzt werden. Diese Reaktionsverdünner werden durch eine Polymerisation, die durch aktinische Strahlung induziert wird, in die Bindemittelmatrix eingebunden. Vorgeschlagen wird ein UV-härtendes Epoxid/Reaktionsverdünner-System, das durch kationische Photopolymerisation vernetzbar ist. Wenn man von einer für den Tiefdruck

üblichen Viskosität ausgeht und als Reaktivverdünner Vinyläther einsetzt, so ist damit zu rechnen, daß die Reaktivität der Tiefdruckfarbe zu stark vermindert wird und nach der Polymerisation noch erhebliche Anteile des
5 Reaktivverdünners nicht ausreagiert sind, wodurch die Qualität der Farbschicht (z.B. die mechanischen Eigenschaften) verschlechtert wird.

In dem Dokument EP-0813976-B1 wurde vorgeschlagen,
10 Lösungsmittel vollständig gegen Wasser auszutauschen, wobei das Bindemittel in Form einer Dispersion bzw. Emulsion mit Acrylat, bzw. Epoxidsysteme vorliegt, das nach der Verdunstung des Wasser polymerisierbar ist. Der Vorteil dieses Farbsystems ist, daß die erforderliche Näpf-
15 chentiefe des Tiefdruckzylinders bei Anwendung eines wasser-
serverdünnbaren UV-Farbsystems die gleiche ist, die auch beim Einsatz von auf Lösungsmitteln basierenden Tiefdruckfarben gewählt wird. Nachteilig ist allerdings, daß vor der aktinischen Härtung das Wasser durch Konvektions-
20 , IR-, oder Hochfrequenztrocknung vollständig entfernt werden muß, um einen beständigen Farbfilm auf dem Substrat zu erhalten.

In der Publikation EP 0839667 A1 wurde vorgeschlagen, zur
25 Reduzierung der Viskosität der strahlungshärtenden Druckfarbe einen Anteil von 3-25% flüchtiger Lösungsmittel zu verwenden. Dieser Weg scheint für ein umweltfreundliches Druckfarbensystem kaum gangbar, da bei der Verdruckung großer Farbmengen erhebliche Mengen an Lösungsmittel in
30 die Atmosphäre gelangen. Auch können eventuell vorhandene Lösungsmittelreste nach der Strahlungshärtung in dem gehärteten Farbfilm zurückbleiben, die zu einer Verschlechterung der Eigenschaften des gehärteten Farbfilmes führen können.

Tiefdruckfarben erfordern in der Regel eine Viskosität, die im Vergleich zu anderen Druckfarbensystemen gering ist und die häufig mit einem Wert zwischen 50 und 100 mPas angegeben wird. Diese niedrigen Viskositäten sind, abgesehen von dem in der EP-0686509-A1 vorgeschlagenen Epoxid-System, das einen extrem hohen Anteil an Reaktivverdünner enthält, bisher nur bei konventionellen Tiefdruckfarben, das heißt unter Einsatz von organischen Lösungsmitteln, und bei Farbsystemen, die wasserverdünnbare Dispersionen bzw. Emulsionen als Bindemittelbestandteile enthalten, erreicht worden.

Im letztgenannten Fall, wo praktisch das organische Lösungsmittel durch Wasser substituiert wird, können relativ leicht sehr niederviskose Druckfarbensysteme realisiert werden. Wasser als Fließmittel hat eine sehr niedrige Viskosität und bestimmt in solchen mehrphasigen Systemen die Viskosität.

Werden wässrige Dispersionen oder Emulsionen für die Formulierung von Tiefdruckfarben verwendet, so sind zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Der Einsatz von physikalisch trocknenden Dispersionen und Emulsionen stellt eine gebräuchliche Möglichkeit dar. Die Trocknung erfolgt durch Verdunstung des Fließmittels Wasser und Verschmelzung der Polymerteilchen (Koaleszenz). Dieser Vorgang ist u.a. von der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) des Bindemittelsystems und, falls vorhanden, vom Typ des Lösungsmittels abhängig.

b) Bilden strahlungshärtende Dispersionen oder Emulsionen Hauptbestandteile von Tiefdruckfarben, so ist es erforderlich, vor der Strahlungshärtung das Fließmittel Wasser durch Verdunstung vollständig zu entfernen. Erst danach

ist eine strahlungsinduzierte Polymerisation möglich, die zur optimalen Ausbildung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des eingesetzten Bindemittels führt. Die physikalische Trocknung des Farbsystems vor der
5 Strahlungshärtung ist recht schwierig, erfordert eine höhere Temperatur und eine längere Verweilzeit in der Trocknungszone. Häufig werden für derartige strahlungshärtende Farbsysteme PUR-Dispersionen eingesetzt, die im günstigsten Fall bei einer Verweilzeit von einer Sekunde
10 in der Trocknungszone eine Trocknungstemperatur von 300 °C erfordern.

Bei der Anwendung wasserverdünnbarer strahlungshärtbarer Systeme unterscheidet sich die Näpfchentiefe des Tiefdruckzylinder nicht grundsätzlich von der, wie sie bei
15 lösungsmittelhaltigen Farbsystemen üblich ist. Damit ist auch die Farbmittelkonzentration beider Systeme praktisch gleich hoch.

20 Allgemein wird davon ausgegangen, daß Farbsysteme für den Tiefdruck eine ideales Viskositätsverhalten (newtonisch) aufweisen sollen. Untersuchungen mit einem Hochdruckkappillarviskosimeter haben aber ergeben, daß rotative Tiefdruckfarben ein elastisches Verhalten besitzen, also
25 strukturviskos sind. Zu beachten ist ferner, daß das Schergefälle bei diesem Druckverfahren mit $10^5 - 10^7 \text{ sec}^{-1}$ sehr hoch ist, wobei die Kontaktzeit (Dauer der Näpfchenentleerung) mit 1 µsec klein bleibt.

30 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren für den rotativen Tiefdruck zu schaffen, bei dem eine strahlungshärtbare und umweltverträgliche, also lösungsmittelfreie Druckfarbe verwendet wird und der Energieaufwand für die Trocknung nicht so hoch ist, wie bei Anwendung eines kon-

ventionellen wasserverdünnbaren strahlungshärtbaren Farbsystems.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Druckverfahren mit den Merkmalen des beigefügten Anspruchs 1 gelöst. Eine entsprechende Tiefdruckfarbe ist Gegenstand des Anspruchs 16.

Bevorzugte Ausgestaltungen und Weiterbildung der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen 2 bis 15 und der nachfolgenden Beschreibung.

Eine erfindungsgemäße Tiefdruckfarbe mit einem strahlungshärtbaren Farbsystem, daß die Anforderungen des Tiefdrucks, insbesondere die niedrige Viskosität erfüllt und eine hohe Druckgeschwindigkeit (200 m/min) ermöglicht, umfaßt also 20 - 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 70 Gew.-% eines durch aktinische Strahlung härtbaren Bindemittelsystems, 2 - 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 - 15 Gew.-% eines Vinyläthers, 0 - 45 Gew.-% eines Farbmittels, 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 10 Gew.-% eines radikalischen Photoinitiators und 0 - 10 Gew.-% Additive.

Vorzugsweise bildet das niedermolekulare Bindemittel in Form Oligoäther-, Oligoester- oder Urethanacrylate mit einem Molekulargewicht unterhalb 1500 die Hauptkomponente für das strahlungshärtbare Bindemittelsystem, wobei die Viskosität bei Raumtemperatur jeder eingesetzten Acrylat-Komponente vorzugsweise nicht über 500 mPas liegen sollte.

In einer weiteren Ausgestaltung kann vorteilhafterweise ein kleiner Anteil von höhermolekularen Präpolymeren der vorstehend angegebenen Klassen mit einem höheren Molekulargewicht zugesetzt werden, um bestimmte Eigenschaften,

wie zum Beispiel die Haftung auf schwierigen Untergründen zu verbessern. Ihr Anteil ist vorzugsweise kleiner als 10 Gew.-%, um die Viskosität der Formulierung nicht wesentlich zu erhöhen.

5

Nach einem anderen vorteilhaften Merkmal wird vorgeschlagen, daß die Druckfarbe einen Anteil von 0 - 75 Gew.-% eines monomeren Reaktivverdünners aus Acrylsäureester enthält. Zur Gruppe Reaktivverdünner gehören monomere
10 Acrylate, vorzugsweise mit mindestens drei Acrylsäure-
estergruppen, einem Molekulargewicht unter 400 und einer Viskosität kleiner 500 mPas.

Da Monomere mit nur einer Acrylsäureestergruppe zwar eine
15 sehr niedrige Viskosität aufweisen und einen sehr guten Verdünnungseffekt besitzen, ist im Gegensatz zu den höherfunktionellen Acrylsäureestern ihre Reaktivität aber in der Regel viel zu gering, um sie in Formulierungen für den strahlungshärtenden Tiefdruck einzusetzen.

20

Das Gesagte gilt im Prinzip auch für difunktionelle Acrylsäureester, die in der Regel reaktiver als monofunktionelle Acrylate sind, aber auf Grund ihrer Reaktivität nur in einem beschränkten Maße in strahlungshärtende
25 Tiefdruckfarben eingesetzt werden können. Ein Beispiel hierfür ist 1,6-Hexandiacrylsäureäthylester (HDDA), der über einen beachtlichen Verdünnungseffekt verfügt, aber vorzugsweise nur mit einem maximalen Anteil von 10% am Bindemittel eingesetzt wird.

30

Nach einem vorteilhaften Merkmal wird vorgeschlagen, daß die Druckfarbe als niedermolekulares Bindemittel ein oder mehrere Polyesteracrylate, Polyätheracrylate einschließ-
lich aminomodifizierter Typen oder Urethanacrylate mit
35 einem Molekulargewicht kleiner 1500 und einer Acrylat-

funktionalität von mindestens 2, vorzugweise 3 bis 4 enthält.

Nach einem anderen vorteilhaften Merkmal kann vorgesehen sein, daß die Druckfarbe ein Polyester- oder ein Polyätheracrylat einschließlich einer aminomodifizierten Type, ein Epoxyacrylat oder ein Polyurethanacrylat mit einem Molekulargewicht größer als 1500 und einer Acrylatfunktionalität von mindestens 2, vorzugweise 3 bis 4 enthält, wobei deren Anteil maximal 10 Gew.-% an der Summe aus Bindemitteln und Pigment beträgt.

Desweiteren wird nach einem anderen vorteilhaften Merkmal vorgeschlagen, daß das Bindemittel der Druckfarbe eines oder mehrerer folgender Monomere enthält: HDDA, Di- oder Tripropylenglycoldiacrylat (DPGDA,TPGDA), Trimethylolpropan- di-oder Triacrylat (TMPDA,TMPTA) einschließlich deren ethoxylierte bzw. propoxylierte Abkömmlinge, Pentaerythrioltriacrylat (PETIA), bzw. Pentaerythrioltetraacrylat (PETTA) einschließlich deren ethoxylierte bzw. propoxylierte Derivate (wie z.B. PPTTA), Ditrime-thylolpropanetetraacrylat (DiTMPTTA), Tris(2-Hydroxyethyl)isocyanuratriacrylat (THEICTA) und triacryliertes Glycerol (GPTA).

Vorteilhafterweise wird die Strahlungshärtung des erfindungsgemäßen Druckverfahrens in inerter Atmosphäre, insbesondere unter Stickstoff- oder Kohlendioxid-Atmosphäre durchgeführt.

Die wesentliche Komponente in der Druckfarbenformulierung ist der Vinyläther, der die Viskosität des strahlungshärtenden Farbsystems so reduziert, daß das Farbsystem im Tiefdruck verdruckbar ist. In der Regel kann sowohl Triäthylenglycoldivinyläther (DVE-3) oder auch Diäthylen-

glycoldivinyläther (DVE-2) eingesetzt werden, der zwar die Viskosität etwas stärker reduziert als (DVE-3) aber einen deutlich wahrnehmbaren Eigengeruch besitzt. Anteile in der Höhe bis zu ca. 11% an der Gesamtformulierung beeinflussen die Reaktivität des Farbsystem nicht. Höhere Anteile an Vinyläthern verringern natürlich die Viskosität der Formulierung weiter, sollten aber vermieden werden, um das Auftreten unerwünschter Reaktionsprodukte bei der Photopolymerisation zu verhindern.

10

Allgemein ist es vorteilhaft, wenn die Druckfarbe als Vinyläther im wesentlichen di- oder höherfunktionelle Vinyläther, insbesondere Butandioldivinyläther (BDDVE), Diäthylenglycoldivinyläther (DVE-2), Triäthylenglycoldivinyläther (DVE-3), Cyclohexandimethanoldivinyläther (CHDVE), Hexandioldivinyläther (HDDVE), Diisopropylglycoldivinyläther (DPE-2), Triisopropylglycoldivinyläther (DPE-3) oder Trimethylolpropantrivinyläther (TMPTVE) enthält.

20

Nach einem anderen Merkmal ist es vorteilhaft, wenn die Druckfarbe als Vinyläther monomere Vinyläther oder Hydroxyvinyläther, insbesondere 2-Ethylhexylvinyläther (EHVE), Octadecylvinyläther (ODVE), Cyclohexylvinyläther (CVE), Cyclohexandimethanolmonovinyläther (CHMVE), Dodecylvinyläther (DDVE) oder Diäthylenglycolmonovinyläther (MVE-2) enthält.

Als Pigmente und Photoinitiatoren werden vorteilhafterweise die gleichen handelsüblichen Produkte eingesetzt, wie sie allgemein in UV-härtenden Druckfarbensystemen verwendet werden.

Die Druckfarbe kann vorteilhafterweise als Additiv zur Verbesserung der Haftung auf Kunststoff- oder Metallfo-

35

lien Silane mit einem Anteil zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, vorzugsweise 1-3 Gew.-%, enthalten. Die Gruppe der Additive umfaßt die üblichen Hilfsmittel, die bei Druckfarben häufig eine große Bedeutung haben. Hierzu gehören Entschäumer-, Verlauf-, Netz- und Dispergiermittel. Eine besondere Gruppe stellen Haftvermittler auf Silanbasis dar, die bei bestimmten schwerbedruckbaren Substrate die Haftung entscheidend verbessern. Allerdings muß dabei berücksichtigt werden, daß der Zusatz von Silanverbindungen in der Regel zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Viskositätserhöhung führt, wodurch eventuell die Verdruckbarkeit der Tiefdruckfarbe beeinträchtigt wird.

Im Rahmen der Erfindung sind insbesondere folgende Silane bevorzugt: 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, polyglykolethermodifiziertes Aminosilan, N-Aminoethyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, triaminofunktionelles Propyltrimethoxysilan, 3-(4,5-Dihydroimidazolyl)-propyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxy-propyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, Polyethersilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan.

In der Regel führt der Einsatz von Vinyläthern in strahlungshärtenden Tiefdruckfarben zu Druckfarben, die im Hinblick auf ihre rheologischen Eigenschaften gut verdruckbar sind. Trotzdem kann es vorteilhaft sein den Druckzylinder auf Temperaturen bis 50 °C zu erwärmen, um ein einwandfreies Druckbild zu erreichen. Dieses ist eventuell dann erforderlich, wenn i) durch Zusatz von 1-3% Silan-Haftvermittlern sich die Viskosität des Farbsy-

stems um ca. 20-50% erhöht hat, ii) die Benetzung des zu bedruckenen Substrats nicht einwandfrei ist, so daß das Druckbild Mängel aufweist und iii) bei sehr hohen Geschwindigkeiten oberhalb 150 m/min gedruckt wird.

5

Im Rahmen der Erfindung ist es vorteilhaft, wenn die Viskosität der strahlungshärtbaren Druckfarbe bei 20 °C und einem Schergefälle von $D=100 \text{ sec}^{-1}$ kleiner als 305 mPas ist und die Viskosität durch Erwärmung des Druckzylinders bis auf 50 °C auf einen Wert unter 100 mPas ($D=100 \text{ sec}^{-1}$) reduzierbar ist.

Ein großer Unterschied der erfindungsgemäß verwendeten Druckfarbe besteht zu den lösungsmittelhaltigen Farbsystemen gerade darin, daß die strahlungshärtenden Systeme keine flüchtigen Bestandteile wie Lösungsmittel enthalten. Dieses hat für den gedruckten Farbpunkt folgende Konsequenz: Würde die Näpfchentiefe des Druckzylinders dem UV-Farbsystem nicht angepaßt, hätte dieses im Vergleich zu den lösungsmittelhaltigen Farben eine höhere Schichtdicke für den ausgedruckten Farbfilm zur Folge. Dieses ist aber in der Regel nicht erwünscht, so daß die Näpfchentiefe bei der Verwendung von strahlungshärtenden Farben und lösungsmittelfreien reduziert werden muß. Allerdings ist es dann auch erforderlich die Farbmittelkonzentration gegenüber den lösungsmittelhaltigen Farbsystemen zu erhöhen.

Die Verhältnisse werden für kegel- und pyramidenförmige Näpfchen mit gleichgroßer Basisfläche durch

$$h_{UV} = \frac{C_L}{C_{UV}} \cdot h_L$$

beschrieben, mit der Näpfchentiefe h für lösungsmittelhaltige Systeme (Index L), strahlungshärtende Systeme mit dem Index UV und den Konzentrationen c .

5 Dabei ist zu berücksichtigen, daß geätzte Näpfchen, die flacher und weniger tief sind als gravierte spitze Näpfchen, sich auch besser entleeren lassen. Somit ist die Verwendung geätzter Näpfchen bei der Verdruckung strahlungshärtender Druckfarben ohne flüchtige Bestandteile
10 von Vorteil.

Nach einem anderen vorteilhaften Merkmal wird vorgeschlagen, daß die Druckfarbe als Photoinitiator für die Initiierung der radikalischen Polymerisation eine oder mehrere
15 folgender Verbindungen enthält: 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4morpholinophenyl)-butanone-1, Phosphinoxide, insbesondere 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenyläthoxyphosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Bis(2,6-
20 dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl-pentylphosphinoxid 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton, 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-Propan-1-on, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-
25 on, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanon-(1) oder Thioxanthonderivate, insbesondere 2-Isopropylthioxanthon. Nach einem zusätzlichen vorteilhaften Merkmal kann vorgesehen sein, daß die Druckfarbe Derivate unter Einsatz von Coinitiatoren, insbesondere Amine ent-
30 hält.

Mit den nachstehenden Beispielen von erfindungsgemäß zusammengesetzten Formulierungen und deren Anwendung soll die erfinderische Lehre zum technischen Handeln verdeutlicht werden.
35

Das erfindungsgemäße Verfahren für den Rotationstiefdruck mit radikalisch polymerisierbaren Druckfarben läßt sich kurz zusammengefaßt so beschreiben, daß die Druckfarben, die durch aktinische Strahlung gehärtet werden, abgesehen von notwendigen Additiven und Pigmenten keine organischen Lösungsmittel und kein Wasser als Verdünnungsmittel oder Fließmittel enthalten. Die erforderliche Fließfähigkeit der Farben für den Rotationstiefdruck wird, neben der Verwendung üblicher Reaktivverdünner wie polymerisierbarer Acrylate, durch den Einsatz polymerisierbarer Vinyläther bzw. Hydroxylvinyläther erreicht.

Ein typisches erfindungsgemäßes strahlungshärtbares Farbsystem für den Tiefdruck, das die Anforderungen hinsichtlich niedriger Viskosität und hoher Druckgeschwindigkeit erfüllt, hat die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführte Zusammensetzung.

Bestandteil	Anteil
Bindemittel aus präpolymeren oder oligomeren Acrylsäureestern (MG < 1500)	20 - 75%
Bindemittel aus präpolymeren oder oligomeren Acrylsäureestern (MG > 1500)	0 - 10%
Monomerer Reaktivverdünner aus Acrylsäureester	0 - 75%
Reaktivverdünner auf Basis eines Vinyläthers	4 - 20%
Pigmente	0 - 45%
Photoinitiatoren	2 - 15%
Additive (Entschäumer, Netzmittel u.a)	1 - 10%

Tabelle 1. Prinzipielle Zusammensetzung einer strahlungshärtenden UV-Tiefdruckfarbe.

Beispiel 1

Eine strahlenhärtende blaue Tiefdruckfarbe ist beispielsweise gemäß der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengesetzt.

5

Komponente		Anteil
Laromer LR 8869	7)	61,9%
Heliogenblau DD 7084DD	7)	18,2%
Irgacure 369	4)	1,5%
Quantacure ITX (2-Isopropylthioxanthon)		3%
Irgacure 907	4)	2,4%
Flourstab UV 1	8)	0,6%
Triäthylenglycoldivinyläther (DVE-3)		10%
Solsperse 32000	3)	2,4%

Tabelle 2. Strahlenhärtende blaue Tiefdruckfarbe.

10

Beispiel 2

Ein Beispiel einer strahlenhärtenden weißen Tiefdruckfarbe zeigt Tabelle 3.

Komponente		Anteil
Actilane 440	9)	20%
Ebecryl PETIA	1)	20%
Rapicure (DVE-3)	5)	12,5%
Titandioxyd		40%
Darocure 4265	4)	7%
Solsperse 26000	3)	0,5%

15

Tabelle 3. Strahlenhärtende weiße Tiefdruckfarbe.

Beispiel 3

Den Einfluß von Triäthylenglycoldivinyläther (DVE-3) und
5 der Temperatur auf die gemessene Viskosität in mPas der
Formulierung aus Beispiel 1 zeigt Tabelle 4.

Temperatur	25°C	30°C	35°C	40°C
ohne DVE-3	360 mPas	278 mPas	208 mPas	160 mPas
mit 10% DVE-3	178 mPas	139 mPas	109 mPas	86 mPas

10 Tabelle 4. Einfluß von DVE-3 und Temperatur auf
die Viskosität.

Beispiele 4 bis 9

Die Tabelle 5 zeigt verschiedene Formulierungen strahlen-
härtender Tiefdruckfarben und ihre Viskosität bei 23 °C
5 und $D=4600 \text{ sec}^{-1}$ in mPas.

Komponente	Beispiel Nr.					
	4	5	6	7	8	9
Craynor CN 922 6)	15,5 %	14 %	15,5 %	14,5 %	14,5 %	14,6 %
Ethoxyliertes Pentaerythrioltetra- acrylat (PPTTA)	-	14 %	15,6 %	-	14,6 %	14,6 %
Pentaerythioltri- acrylat (PETIA)	-	-	-	-	14,5 %	-
Ebecryl 81 1)	9,3 %	14 %	15,5 %	8,7 %	-	14,5 %
Genomer 3364 2)	21,8 %	-	-	20,4 %	-	-
1,6-Hexandiacrylsäure- äthylester (HDDA)	-	4,6 %	-	-	-	-
Triäthylenglycoldi- vinyläther (DVE-3)	11%	11%	11%	11%	11%	11%
Solsperse 26000 3)	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%
Darocure 4265 4)	7%	7%	7%	7%	7%	7%
Speedcure DMB 2)	-	-	-	3%	3%	3%
Titandioxid A 1071	35%	35%	35%	35%	35%	35%
Viskosität $[\eta]$ $D= 4600 \text{ sec}^{-1}$	140 mPas	100 mPas	130 mPas	120 mPas	160 mPas	110 mPas

Tabelle 5. Erfindungsgemäße Druckfarben.

1)	UCB-Chemicals
2)	Rahn (Zürich)
3)	Avecia
4)	Ciba Spezialitätenchemie
5)	ISP
6)	Cray Valley
7)	BASF AG
8)	Kromachem
9)	Akzo Resins

Tabelle 5a. Herstellerangaben in den Tabellen 2, 3 und 5

5

Beispiel 10

Die UV-Tiefdruckfarbe gemäß Beispiel 1 wurde mit folgender Druckwerkkonfiguration verdruckt: In einer Farbwanne rotiert eine Gummiwalze, deren Oberfläche ständig mit der UV-Tiefdruckfarbe benetzt wird. Die Gummiwalze drückt mitläufig gegen eine Tiefdruck-Rasterwalze. Die Rasterung hat vier Bereiche mit 100, 120, 140 und 165 Linien/cm und 11 abgestufte Flächendeckungen von licht bis Vollton und mit den in der Tabelle angegebenen Näpfchentiefen. Die Näpfchen haben die Form umgekehrter Pyramiden. Die Grundfläche ist ca. 80x80 μm bei 100 Linien/cm Vollton und 40x40 μm bei 165 Linien Vollton. Einzelheiten sind in Tabelle 6 dargestellt.

Raster (Linien/ cm)	Näpfchen Vollton (μm)	Näpfchen Mittelton (μm)	Näpfchen licht (μm)
100	26	16	6
120	22	14	6
140	18	12	6
165	16	10	6

Tabelle 6. Tiefdruckzylinderdaten.

Die überschüssige Farbe wird von der Rasterwalze abgera-
 5 kelt. Danach erfolgt die Übertragung des Druckbildes auf
 das Substrat. Als Substrat wurde Polyethylenfolie verwen-
 det.

Die Druckgeschwindigkeit betrug 100 m/min. Bei dieser
 10 Geschwindigkeit konnten alle Farbbereiche (Farbdichten
 zwischen 2,1 und 1,5 je nach Rasterung) mit einem 308 nm
 Excimer-Doppellampensystem unter Inertgas (Stickstoff)
 einwandfrei gehärtet werden. Die Geometrie der Druck-
 punkte betrug für Vollton bei 165 Linien/cm Rasterung im
 15 Mittel 53x45 μm (Näpfchen-Grundriß 40x40 μm). Die Charak-
 terisierung der Trocknung der UV-Tiefdruckfarbe erfolgte
 durch Bestimmung migrierbarer Bestandteile (Rest-Photo-
 initiator, Restmonomere) unter folgenden Bedingungen: Es
 wurden Drucke mit Farbdichte 2 ausgewählt und in Aceto-
 20 nitril 10 min im Ultraschallbad extrahiert, danach mit-
 tels HPLC analysiert. Gefunden wurden: Restmonomere =
 0,22 mg/dm², Summe Photoinitiator bzw. Photoinitiator-
 Abbauprodukte 0,43 mg/dm².

Beispiel 11

Die UV- Tiefdruckfarbe aus Beispiel 1 wurde mit folgender
5 Druckwerkkonfiguration verdruckt: Ein Druckkammerrakel
sitzt auf der Tiefdruckwalze und dient zur Zwangsbefül-
lung der Tiefdruck-Rasterwalze. Die Rasterung der Tief-
druckwalze ist wie in Tabelle 6 angegeben. Die überschüs-
sige Farbe wird von der Rasterwalze abgerakelt. Danach
10 erfolgt die Übertragung des Druckbildes auf das Substrat.
Als Substrat wurde Polyethylenfolie verwendet. Die Druck-
geschwindigkeit betrug 100 m/min. Bei dieser Geschwindig-
keit konnten alle Farbbereiche (Farbdichten zwischen 2,0
und 1,5 je nach Rasterung) mit einem 308 nm Excimer-Dop-
15 pellantensystem unter Inertgas (Stickstoff) einwandfrei
gehärtet werden.

Die Geometrie der Druckpunkte betrug für Vollton bei
165 Linien/cm Rasterung im Mittel 55x48 μm (Näpfchen-
20 Grundriß 40x40 μm). Die Charakterisierung der Trocknung
der UV-Tiefdruckfarbe erfolgte durch Bestimmung migrier-
barer Bestandteile (Rest-Photoinitiator, Restmonomere).
Gefunden wurden: Restmonomere = 0,20 mg/dm², Summe Photo-
initiator bzw. Photoinitiator-Abbauprodukte 0,51 mg/dm².

25

Beispiel 12

Die UV-Tiefdruckfarbe aus Beispiel 2 wurde auf einer
Druckmaschine M3300 - Multi (Nilpeter) mit Tiefdruckwerk
30 bei einer Temperatur von 35 °C und einem Gravurzylinder
(70-er Gravur; Stichelwinkel 120 °C) verdruckt, wobei
sowohl ein gestauchter Raster mit 33 μm Gravurtiefe wie
auch ein feiner Raster mit 26 μm Tiefe verwendet wurden.
Gedruckt wurde auf einem LDPE/oPA-Laminat und zwar auf

der LDPE-Seite, und auf einer oPP-Folie. Vor dem Druck erfolgte in beiden Fällen eine Coronavorbehandlung,. Gedruckt wurde mit einer Geschwindigkeit von 40 m/min. Nach dem Druck erfolgte die UV-Härtung mit einem UV-
5 Strahler (Leistung 120 W/cm).

Die erhaltenen Drucke hatten im Vollton eine gute Qualität und hafteten auf den Folien.

Patentansprüche

5

1. Rotationstiefdruckverfahren zum Bedrucken von Substraten, bei dem eine durch aktinische Strahlung härtbare Druckfarbe verdruckt wird, wobei die Druckfarbe mittels eines gravierten oder geätzten Tiefdruckzylinders, dessen für die Farbaufnahme vorgesehene Näpfchen dem jeweils gewünschten Druckbild angepaßt sind, auf ein zu bedruckendes Substrat aufgetragen wird und der Druckfarbenfilm anschließend durch aktinische Strahlung unter Polymerisation des Bindemittels der Druckfarbe gehärtet wird,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Druckfarbe 20 - 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 70 Gew.-% eines durch aktinische Strahlung härtbaren Bindemittelsystems, 2 - 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 - 15 Gew.-% eines Vinyläthers, 0 - 45 Gew.-% eines Farbmittels, 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 10 Gew.-% eines radikalischen Photoinitiators und 0 - 10 Gew.-% Additive enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe einen Anteil von 20 - 75 Gew.-% niedermolekularer Bindemittel aus präpolymeren oder oligomeren Acrylsäureestern mit einem Molekulargewicht unter 1500 enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe einen Anteil von 0 - 10 Gew.-% hochmolekularer Bindemittel aus präpolymeren

oder oligomeren Acrylsäureestern mit einem Molekulargewicht über 1500 enthält.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe einen Anteil von 0 - 75 Gew.-% eines monomeren Reaktivverdünners aus Acrylsäureester enthält.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der strahlungshärtbaren Druckfarbe bei 20 °C und einem Schergefälle von $D=100 \text{ sec}^{-1}$ kleiner als 305 mPas ist und die Viskosität durch Erwärmung des Druckzylinders bis auf 50 °C auf einen Wert unter 100 mPas ($D=100 \text{ sec}^{-1}$)
15 reduzierbar ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungshärtung in inerter Atmosphäre, insbesondere unter Stickstoff-
20 oder Kohlendioxidatmosphäre durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe als niedermolekulares Bindemittel ein oder mehrere Polyesteracrylate, Polyätheracrylate einschließlich aminomodifizierter Typen oder Urethanacrylate mit einem
25 Molekulargewicht kleiner 1500 und einer Acrylatfunktionalität von mindestens 2, vorzugsweise 3 bis 4 enthält.
- 30 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe ein Polyester- oder ein Polyätheracrylat einschließlich einer aminomodifizierten Type, ein Epoxyacrylat oder ein
35 Polyurethanacrylat mit einem Molekulargewicht größer

als 1500 und einer Acrylatfunktionalität von mindestens 2, vorzugweise 3 bis 4 enthält, wobei deren Anteil maximal 10 Gew.-% an der Summe aus Bindemitteln und Pigment beträgt.

5

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel der Druckfehrerer folgender Monomere enthält: HDDA, Di- oder Tripropylenglycoldiacrylat (DPGDA,TPGDA), Trimethylolpropan- di-oder Triacrylat (TMPDA,TMPTA) einschließlich deren ethoxyliete bzw. propoxylierte Abkömmlinge, Pentaerythrioltriacylat (PETIA), bzw. Pentaerythrioltetraacrylat (PETTA) einschließlich deren ethoxyliete bzw. propoxylierte Derivate (wie z.B. PPTTA), Ditrिमethylolpropan-tetraacrylat (DiTMPTTA), Tris(2-Hydroxyethyl)isocyanurattriacrylat (THEICTA) und triacryliertes Glycerol (GPTA).

10

15

20

25

30

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe als Vinyläther im wesentlichen di- oder höherfunktionelle Vinyläther, insbesondere Butandioldivinyläther (BDDVE), Diäthylenglycoldivinyläther (DVE-2), Triäthylenglycoldivinyläther (DVE-3), Cyclohexan-dimethanoldivinyläther (CHDVE), Hexandioldivinyläther (HDDVE), Diisopropylglycoldivinyläther (DPE-2), Triisopropylglycoldivinyläther (DPE-3) oder Trimethylolpropantrivinyäther (TMPTVE) enthält.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe als Vinyläther monomere Vinyläther oder Hydroxyvinyläther, insbesondere 2-Ethylhexylvinyläther (EHVE), Octadecylvinyläther (ODVE), Cyclohexylvinyläther

35

(CVE), Cyclohexandimethanolmonovinyläther (CHMVE), Dodeclvinyläther (DDVE) oder Diäthylenglycolmonovinyläther (MVE-2) enthält.

5 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe als Additiv zur Verbesserung der Haftung auf Kunststoff- oder Metallfolien Silane mit einem Anteil zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, vorzugsweise 1-3 Gew.-%, enthält.

10

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe eines oder mehrere folgender Silane enthält: 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, polyglykoethermodifiziertes Aminosilan, N-Aminoethyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyl-diethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, triaminofunktionelles Propyltrimethoxysilan, 3-(4,5-Dihydroimidazolyl)-propyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylloxypropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, Polyethersilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan.

15

20

25

14. Verfahrenvorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe als Photoinitiator für die Initiierung der radikalischen Polymerisation eine oder mehrere folgender Verbindungen enthält: 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4morpholino-phenyl)-butanone-1, Phosphinoxide, insbesondere 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenyläthoxyphosphinoxid, Bis(2,4,6-

30

35

- trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl-pentylphosphinoxid 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-Propan-1-on, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanon-(1) oder Thioxanthonderivate, insbesondere 2-Isopropylthioxanthon.
- 10
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe Derivate unter Einsatz von Coinitiatoren, insbesondere Amine enthält.
- 15 16. Tiefdruckfarbe zur Verwendung in einem Rotationstiefdruckverfahren, wobei die Druckfarbe durch aktinische Strahlung unter Polymerisation ihres Bindemittels härtbar ist und 20 - 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 70 Gew.-% eines durch aktinische Strahlung härtbaren Bindemittelsystems, 2 - 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 - 20 15 Gew.-% eines Vinyläthers, 0 - 45 Gew.-% eines Farbmittels, 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 10 Gew.-% eines radikalischen Photoinitiators und 0 - 10 Gew.-% Additive enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe als niedermolekulares Bindemittel 25 ein oder mehrere Polyesteracrylate, Polyätheracrylate einschließlich aminomodifizierter Typen oder Urethanacrylate mit einem Molekulargewicht kleiner 1500 und einer Acrylatfunktionalität von mindestens 2, vorzugsweise 3 bis 4 enthält.
- 30
17. Tiefdruckfarbe zur Verwendung in einem Rotationstiefdruckverfahren, wobei die Druckfarbe durch aktinische Strahlung unter Polymerisation ihres Bindemittels härtbar ist und 20 - 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 70 35

Gew.-% eines durch aktinische Strahlung härtbaren Bindemittelsystems, 2 - 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 - 15 Gew.-% eines Vinyläthers, 0 - 45 Gew.-% eines Farbmittels, 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 10 Gew.-% eines radikalischen Photoinitiators und 0 - 10 Gew.-% Additive enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel der Druckfarbe eines oder mehrerer folgender Monomere enthält:
Pentaerythrioltriacrylat (PETIA) einschließlich dessen ethoxylierte bzw. propoxylierte Derivate (wie z.B. PPTTA), Tris(2-Hydroxyethyl)isocyanurattriacrylat (THEICTA).

18. Tiefdruckfarbe nach den Ansprüchen 16 und 17.

19. Tiefdruckfarbe zur Verwendung in einem Rotationstiefdruckverfahren, wobei die Druckfarbe durch aktinische Strahlung unter Polymerisation ihres Bindemittels härtbar ist und 20 - 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 70 Gew.-% eines durch aktinische Strahlung härtbaren Bindemittelsystems, 2 - 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 - 15 Gew.-% eines Vinyläthers, 0 - 45 Gew.-% eines Farbmittels, 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 10 Gew.-% eines radikalischen Photoinitiators und 0 - 10 Gew.-% Additive enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe als Additiv zur Verbesserung der Haftung auf Kunststoff- oder Metallfolien Silane mit einem Anteil zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, vorzugsweise 1-3 Gew.-%, enthält.

20. Tiefdruckfarbe zur Verwendung in einem Rotationstiefdruckverfahren, wobei die Druckfarbe durch aktinische Strahlung unter Polymerisation ihres Bindemittels härtbar ist und 20 - 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 70 Gew.-% eines durch aktinische Strahlung härtbaren

Bindemittelsystems, 2 - 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 -
15 Gew.-% eines Vinyläthers, 0 - 45 Gew.-% eines
Farbmittels, 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 10 Gew.-%
eines radikalischen Photoinitiators und 0 -
5 10 Gew.-% Additive enthält, dadurch gekennzeichnet,
daß die Druckfarbe als Photoinitiator für die Initi-
ierung der radikalischen Polymerisation eine oder
mehrere folgender Verbindungen enthält: 2-Benzyl-2-
dimethylamino-1-(4morpholinophenyl)-butanone-1,
10 2,4,6-Trimethylbenzoylphenyläthoxyphosphinoxid, 1-[4-
(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-Pro-
pan-1-on.

21. Tiefdruckfarbe zur Verwendung in einem Rotationstief-
15 druckverfahren, wobei die Druckfarbe durch aktinische
Strahlung unter Polymerisation ihres Bindemittels
härtbar ist und 20 - 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 70
Gew.-% eines durch aktinische Strahlung härtbaren
Bindemittelsystems, 2 - 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 -
20 15 Gew.-% eines Vinyläthers, 0 - 45 Gew.-% eines
Farbmittels, 2 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 10 Gew.-%
eines radikalischen Photoinitiators und 0 -
10 Gew.-% Additive enthält, dadurch gekennzeichnet,
daß die Druckfarbe als Photoinitiator für die Initi-
25 ierung der radikalischen Polymerisation eine oder
mehrere folgender Verbindungen enthält: Phosphin-
oxide, insbesondere Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phe-
nylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-
trimethyl-pentylphosphinoxid 1-Hydroxycyclohexylphe-
30 nylketon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 1-
(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on
oder Thioxanthonderivate.

22. Tiefdruckfarbe nach Anspruch 17 und mindestens einem
35 der Ansprüche 20 und 21.

23. Tiefdruckfarbe nach den Ansprüchen 17 und 19.

24. Tiefdruckfarbe nach den Ansprüchen 17 und 19 sowie
5 einem der Ansprüche 20 und 21.

25. Tiefdruckfarbe nach einem der Ansprüche 16-24,
dadurch gekennzeichnet, daß sie Merkmale nach einem
Ansprüche 2-5 oder 7-15 umfaßt.

10

26. Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem
Druckverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15
und/oder einer Druckfarbe nach einem der Ansprüche 16
bis 25 bedruckt ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic	Application No
PCT/DE	02/03914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D11/10 C08F290/02 C09D4/06 G03F3/10 G03F7/11
C08F290/06 C09D4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08F G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 632 111 A (AIR PROD & CHEM) 4 January 1995 (1995-01-04) page 3, line 3-19 page 3, line 23 -page 4, line 26 abstract; claims 1-10; examples 1-3 ---	1-26
X	US 5 418 016 A (CORNFORTH DAVID A ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) column 2, line 35 - line 68 column 3, line 4 -column 5, line 11 abstract; claims 1-10; examples 1-3 ---	1-26
X	EP 0 603 642 A (HOECHST AG) 29 June 1994 (1994-06-29) page 2, line 29 -page 4, line 41 abstract; claims 1-8; examples 3-8 ---	1-26
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 January 2003

Date of mailing of the international search report

15/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatio Application No
PCT/DE 02/03914

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 492 791 A (MAERZ KARIN ET AL) 20 February 1996 (1996-02-20) column 1, line 49 -column 5, line 15 abstract; claims 1-11; examples 3-8 ---	1-26
X	US 5 547 811 A (MAERZ KARIN ET AL) 20 August 1996 (1996-08-20) column 1, line 51 -column 5, line 16 abstract; claims 1-13; examples 3-8 ---	1-26
X	GB 2 256 874 A (SERICOL LTD) 23 December 1992 (1992-12-23) page 3, line 31 -page 6, line 14 abstract; claims 1-11; examples 1-3 ---	1-26
X	EP 0 511 860 A (SERICOL LTD) 4 November 1992 (1992-11-04) page 2, line 34 -page 3, line 28 abstract; claims 1-12; examples 1-4 ---	1-26
X	GB 2 255 778 A (SERICOL LTD) 18 November 1992 (1992-11-18) page 3, line 8 -page 5, line 20 abstract; claims 1-12; examples 1-4 -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International

Application No

PCT/DE 02/03914

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0632111	A	04-01-1995	US 5418016 A CA 2126833 A1 DE 69405652 D1 DE 69405652 T2 EP 0632111 A1 HK 1000442 A1 JP 2632783 B2 JP 7024411 A KR 9711339 B1	23-05-1995 02-01-1995 23-10-1997 22-01-1998 04-01-1995 20-03-1998 23-07-1997 27-01-1995 09-07-1997
US 5418016	A	23-05-1995	CA 2126833 A1 DE 69405652 D1 DE 69405652 T2 EP 0632111 A1 HK 1000442 A1 JP 2632783 B2 JP 7024411 A KR 9711339 B1	02-01-1995 23-10-1997 22-01-1998 04-01-1995 20-03-1998 23-07-1997 27-01-1995 09-07-1997
EP 0603642	A	29-06-1994	DE 4243253 A1 DE 59302192 D1 EP 0603642 A1 JP 6222552 A US 5492791 A US 5547811 A	23-06-1994 15-05-1996 29-06-1994 12-08-1994 20-02-1996 20-08-1996
US 5492791	A	20-02-1996	DE 4243253 A1 US 5547811 A DE 59302192 D1 EP 0603642 A1 JP 6222552 A	23-06-1994 20-08-1996 15-05-1996 29-06-1994 12-08-1994
US 5547811	A	20-08-1996	DE 4243253 A1 US 5492791 A DE 59302192 D1 EP 0603642 A1 JP 6222552 A	23-06-1994 20-02-1996 15-05-1996 29-06-1994 12-08-1994
GB 2256874	A	23-12-1992	NONE	
EP 0511860	A	04-11-1992	DE 69212212 D1 DE 69212212 T2 EP 0511860 A1 GB 2255778 A , B	22-08-1996 02-01-1997 04-11-1992 18-11-1992
GB 2255778	A	18-11-1992	DE 69212212 D1 DE 69212212 T2 EP 0511860 A1	22-08-1996 02-01-1997 04-11-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 02/03914

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D11/10 C08F290/02 C09D4/06 G03F3/10 G03F7/11
C08F290/06 C09D4/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08F G03F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 632 111 A (AIR PROD & CHEM) 4. Januar 1995 (1995-01-04) Seite 3, Zeile 3-19 Seite 3, Zeile 23 -Seite 4, Zeile 26 Zusammenfassung; Ansprüche 1-10; Beispiele 1-3	1-26
X	US 5 418 016 A (CORNFORTH DAVID A ET AL) 23. Mai 1995 (1995-05-23) Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 68 Spalte 3, Zeile 4 -Spalte 5, Zeile 11 Zusammenfassung; Ansprüche 1-10; Beispiele 1-3	1-26

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :^A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist^L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)^O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht^P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist^T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden^Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist[&] Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Januar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/01/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatic

Aktenzeichen

PCT/DE 02/03914

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 603 642 A (HOECHST AG) 29. Juni 1994 (1994-06-29) Seite 2, Zeile 29 -Seite 4, Zeile 41 Zusammenfassung; Ansprüche 1-8; Beispiele 3-8 ---	1-26
X	US 5 492 791 A (MAERZ KARIN ET AL) 20. Februar 1996 (1996-02-20) Spalte 1, Zeile 49 -Spalte 5, Zeile 15 Zusammenfassung; Ansprüche 1-11; Beispiele 3-8 ---	1-26
X	US 5 547 811 A (MAERZ KARIN ET AL) 20. August 1996 (1996-08-20) Spalte 1, Zeile 51 -Spalte 5, Zeile 16 Zusammenfassung; Ansprüche 1-13; Beispiele 3-8 ---	1-26
X	GB 2 256 874 A (SERICOL LTD) 23. Dezember 1992 (1992-12-23) Seite 3, Zeile 31 -Seite 6, Zeile 14 Zusammenfassung; Ansprüche 1-11; Beispiele 1-3 ---	1-26
X	EP 0 511 860 A (SERICOL LTD) 4. November 1992 (1992-11-04) Seite 2, Zeile 34 -Seite 3, Zeile 28 Zusammenfassung; Ansprüche 1-12; Beispiele 1-4 ---	1-26
X	GB 2 255 778 A (SERICOL LTD) 18. November 1992 (1992-11-18) Seite 3, Zeile 8 -Seite 5, Zeile 20 Zusammenfassung; Ansprüche 1-12; Beispiele 1-4 -----	1-26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International

Kennzeichen

PCT/DE 02/03914

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0632111 A	04-01-1995	US 5418016 A CA 2126833 A1 DE 69405652 D1 DE 69405652 T2 EP 0632111 A1 HK 1000442 A1 JP 2632783 B2 JP 7024411 A KR 9711339 B1	23-05-1995 02-01-1995 23-10-1997 22-01-1998 04-01-1995 20-03-1998 23-07-1997 27-01-1995 09-07-1997
US 5418016 A	23-05-1995	CA 2126833 A1 DE 69405652 D1 DE 69405652 T2 EP 0632111 A1 HK 1000442 A1 JP 2632783 B2 JP 7024411 A KR 9711339 B1	02-01-1995 23-10-1997 22-01-1998 04-01-1995 20-03-1998 23-07-1997 27-01-1995 09-07-1997
EP 0603642 A	29-06-1994	DE 4243253 A1 DE 59302192 D1 EP 0603642 A1 JP 6222552 A US 5492791 A US 5547811 A	23-06-1994 15-05-1996 29-06-1994 12-08-1994 20-02-1996 20-08-1996
US 5492791 A	20-02-1996	DE 4243253 A1 US 5547811 A DE 59302192 D1 EP 0603642 A1 JP 6222552 A	23-06-1994 20-08-1996 15-05-1996 29-06-1994 12-08-1994
US 5547811 A	20-08-1996	DE 4243253 A1 US 5492791 A DE 59302192 D1 EP 0603642 A1 JP 6222552 A	23-06-1994 20-02-1996 15-05-1996 29-06-1994 12-08-1994
GB 2256874 A	23-12-1992	KEINE	
EP 0511860 A	04-11-1992	DE 69212212 D1 DE 69212212 T2 EP 0511860 A1 GB 2255778 A , B	22-08-1996 02-01-1997 04-11-1992 18-11-1992
GB 2255778 A	18-11-1992	DE 69212212 D1 DE 69212212 T2 EP 0511860 A1	22-08-1996 02-01-1997 04-11-1992